



Kobe Shoin Women's University Repository

KARASHI-DANE

# ビウレット反応によるタンパク質系繊維の着色

著者	古濱 裕樹
著者別名	KOHAMA Yuki
雑誌名	生活科学論叢
巻	42
ページ	37-42
発行年	2011-03-03
URL	<a href="http://doi.org/10.14946/00001655">http://doi.org/10.14946/00001655</a>



# ビウレット反応によるタンパク質系繊維の着色

古 濱 裕 樹

## 1. 緒 言

染織工芸の一部や趣味の領域、あるいは繊維製品にエコロジーやナチュラル等のイメージを付与させる高付加価値製品で用いられている天然染料は、多くの場合、色素と繊維の結合を助けるための媒染剤が必要となる。媒染剤としてよく使われる金属イオンは繊維と色素の分子間を配位結合で結びつけ、同時に色素を水不溶化し、堅牢度を向上させる<sup>1)</sup>。天然染料染色において、金属イオンは大変有用なものであるが、その一方で環境や安全を考慮すれば、必要以上の使用は望ましくない。媒染剤としての金属イオンの使用は結合等に寄与する必要最低限量に抑えられるべきである。金属イオンの多用による弊害は、環境や安全に対するものだけではない。例えば、色彩に対する影響がある。今回は、タンパク質系繊維に吸着された銅イオンによってもビウレット反応が生じることを明らかにし、それが染色物の色彩に如何に影響を及ぼしているかについて検討を行ったので報告する。

## 2. 実 験

### 2. 1. 試 料

繊維として、衣生活で購入した平織織物（絹、羊毛、ナイロン6）を使用した。また、ウールサージは(株)東洋紡の毛100%のものを使用した。金属塩、酸、塩基等試薬は和光純薬の特級試薬をそのまま使用した。コチニールは(株)田中直染料店で購入したコチニールシルバーを使用した。繊維の水洗等、繊維に触れる水に関しては全てイオン交換水を蒸留した水を使用した。

### 2. 2. 白布への銅イオン吸着とビウレット反応

銅イオン吸着のデータ<sup>2)</sup>より、銅イオン吸着布を作製し、その後ビウレット反応を生じさせた。基本の方法は次の通りである。酢酸銅（Ⅱ） $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 水溶液 0.02mol/L、浴比 1：100、常温、1日間浸漬後、常温の蒸留水で繰り返し水洗した。この方法で得た銅イオン吸着布を塩基性水溶液（浴比 1：100）に常温で1時間浸漬させ、ビウレット反応を生じさせた。銅イオン吸着時の濃度や温度によって銅イオン吸着量を調整し、またビウレット反応時の pH をリン酸緩衝液（リン酸塩濃度

0.1mol/L、pH8～12)によって調製し、着色の程度を調べた。着色布は、(株)コニカミノルタ製分光測色計 CM-600D を用いて、1 枚の布に付き 4 カ所を測色 (正反射光含む) し、400～700nm の分光反射率および  $L^*a^*b^*$  値 (D65 光源) を得た。

### 2. 3. コチニール染色布の色彩に及ぼすビウレット反応の影響

コチニール染色布に対してビウレット反応を生じさせることによる色彩に及ぼす影響を調べた。コチニール 0.2g を 200ml の蒸留水で 85℃ 1 時間色素抽出して染液とした。あらかじめ銅イオンを吸着させた絹・ナイロン布を 80℃ 1 時間染色し、先媒染染色布を得た。先媒染染色布をアルカリ処理 (0.1mol/L 炭酸ナトリウム水溶液に 1 時間浸漬) や銅イオン再吸着後アルカリ処理 (酢酸銅 0.02mol/L 水溶液に常温 1 時間浸漬、水洗後、上と同じアルカリ処理) し、色彩変化を調べた。

上と同様に得たコチニール染液で羊毛、絹、ナイロン布 (未処理) を 80℃ 1 時間染色し、水洗後、金属イオン水溶液 (銅、鉄、スズ、アルミニウム、いずれも 0.0025mol/L) に常温で浸漬させて後媒染染色布も得た。この染色布も銅イオン再吸着後アルカリ処理を行い、色彩変化を調べた。

## 3. 結 果 と 考 察

### 3. 1. 白布への銅イオン吸着とビウレット反応

銅イオンは、絹、羊毛などのタンパク質系繊維に対し、水溶液に繊維を浸漬させるだけでも容易に吸着される<sup>2)</sup>。強酸性では水溶性が高まって繊維には吸着されにくくなり、逆に塩基性では酸化銅などの水不溶性沈殿となって繊維には吸着されなくなるが、pH5 以上の弱酸性から中性付近では短時間で吸着される。タンパク質系繊維に対する吸着量は、銅イオン濃度や温度、時間などの影響を受け、高濃度 (例えば酢酸銅 0.25mol/L)、高温 (例えば 80℃) などでは非常に大きく、緑色に着色する。

この銅イオン吸着布を、水酸化アルカリなどの塩基性水溶液に浸漬させると、数分から数十分の間に、緑色であった繊維が赤紫色に変色する。タンパク質系繊維以外の繊維 (アクリル織物、キュブラ紡績系織物など。これらの繊維も銅イオンはわずかに吸着し薄い緑色になる。) ではこの変色は確認されない。つまり、この変色はビウレット反応によるものと考えられる。こうして得られた赤紫色は水洗によっても落ちず、また乾燥状態では半年以上放置していても変退色しなかった。なお、酸性水溶液に浸漬させると銅イオンが溶解除去され、速やかに退色してしまう。

そこで、タンパク質系繊維に対するビウレット反応について、銅イオン吸着量と呈色の関係、および呈色が起こる pH の検討を行った。まず、5 種類の濃度の酢酸銅水溶液 ( $0.25, \times 10^{-1}, \times 10^{-2}, \times 10^{-3}, \times 10^{-4}$ mol/L) で絹および羊毛布の 5 段階の銅イオン吸着布を作製し、その分光反射率曲線を Fig.1、Fig.2 に示した。

銅イオンの吸着が多いほど図中における 700nm の反射率が低くなっており、銅イオン濃度の高い

水溶液に浸漬させた布ほど、多くの銅イオンが吸着されたことが分かる。最も高濃度の 0.25mol/L のものは、絹布 ( $L^*: 84.0$ ,  $a^*: -11.4$ ,  $b^*: 6.8$ )、羊毛布 ( $L^*: 69.7$ ,  $a^*: -16.0$ ,  $b^*: 6.7$ ) とともに緑色となった。一方、 $0.25 \times 10^{-3}$ mol/L という低濃度の銅イオン水溶液でも銅イオンの吸収がスペクトル曲線で確認でき、絹布 ( $L^*: 92.2$ ,  $a^*: -4.7$ ,  $b^*: 4.6$ )、羊毛布 ( $L^*: 91.3$ ,  $a^*: -3.1$ ,  $b^*: 6.1$ ) とともに非常に薄い緑色となった。これらの布を、0.1mol/L 炭酸ナトリウム水溶液に浸漬させてビウレット反応をさせた後の分光反射率曲線を Fig.3、Fig.4 に示した。

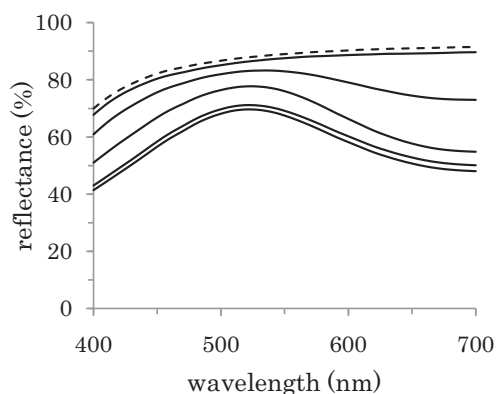


Fig.1 銅イオン吸着絹布の分光反射率曲線

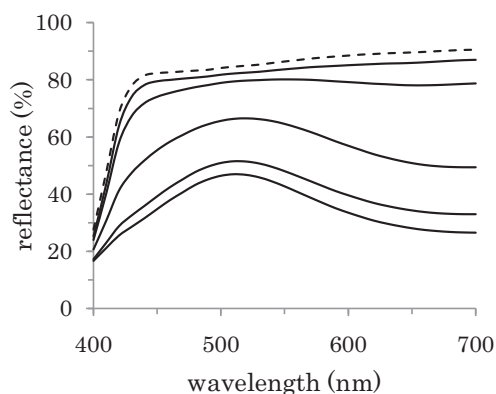


Fig.2 銅イオン吸着羊毛布の分光反射率曲線

(Fig.1, 2 の波線は未着色白布)

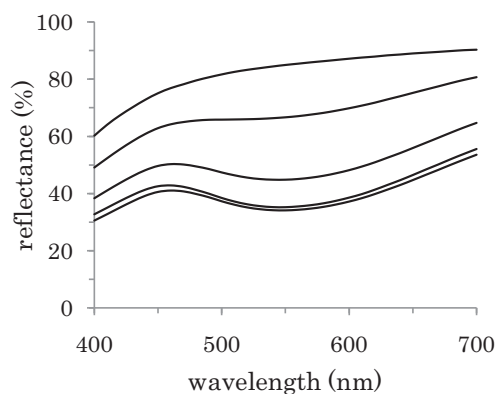


Fig.3 ビウレット反応後絹布の分光反射率曲線

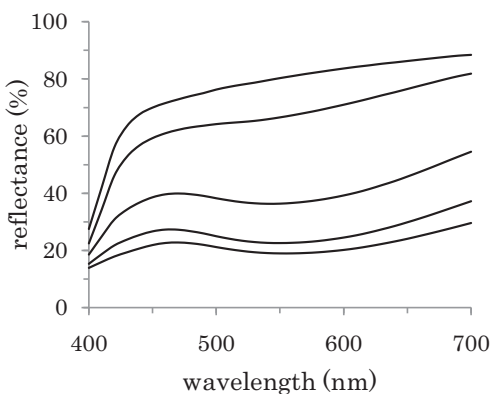


Fig.4 ビウレット反応後羊毛布の分光反射率曲線

(Fig.1 ~ 4 とともに、下の曲線から順に 0.25,  $\times 10^{-1}$ ,  $\times 10^{-2}$ ,  $\times 10^{-3}$ ,  $\times 10^{-4}$ mol/L 酢酸銅浸漬布)

ビウレット反応前は  $\lambda_{\max}$  が 700nm 以上であったが、反応後は 540nm 付近に現れていた。銅イオン吸着量が多いほど、ビウレット反応後の反射率は低い、すなわち濃く呈色していた。最も高濃度の 0.25mol/L のものは、絹布 ( $L^*: 66.7$ ,  $a^*: 4.3$ ,  $b^*: -3.6$ )、羊毛布 ( $L^*: 51.9$ ,  $a^*: 1.8$ ,  $b^*: -2.0$ ) とともに赤紫色となった。低濃度のものでもビウレット反応による赤紫色が現れ、繊維の生成

りの薄い黄色と混ざって、薄い赤みの黄色となった。

ウールサージなどの厚地の織物に銅イオンを吸着させると、その色彩はウールモスリンなどと比較してさらに濃い緑色となる（0.25mol/L 酢酸銅浸漬布  $L^*$ : 63.7、 $a^*$ : -13.9、 $b^*$ : 2.4）が、それらの濃色布をビウレット反応させることで、濃い赤紫色（0.25mol/L 酢酸銅浸漬布  $L^*$ : 48.8、 $a^*$ : 1.8、 $b^*$ : -4.1）が得られた。銅イオン吸着布とビウレット反応後の色彩の関係を Fig.5 に示した。

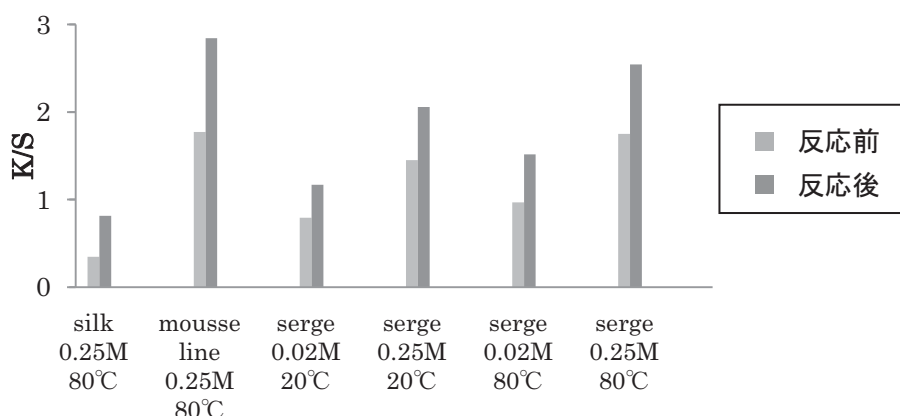


Fig.5 ビウレット反応前後の絹・羊毛布の K/S 値（反応前：700nm 反応後：540nm）

次に、0.025mol/L 酢酸銅水溶液に常温浸漬させて得た銅イオン吸着布を、種々の pH の 0.1mol/L リン酸塩緩衝液に浸漬させた後の絹布の分光反射率曲線を Fig.6 に、羊毛布の色彩値を Fig.7 に示した。（Fig.7 の pH12.3 は 0.1mol/L  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  水溶液である。）

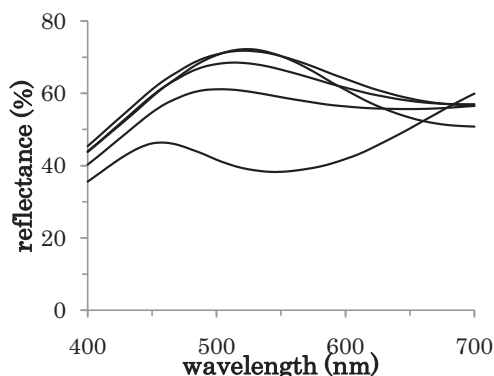


Fig.6 種々 pH 水溶液浸漬前後の絹布の分光反射率曲線

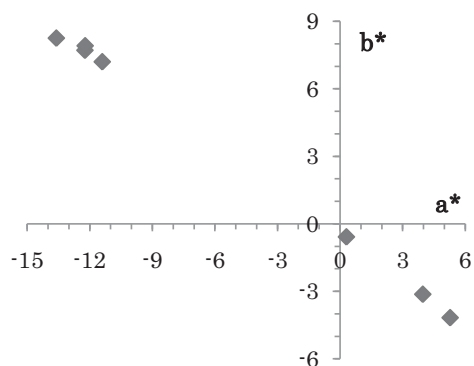


Fig.7 種々 pH 水溶液浸漬前後の羊毛布の色彩変化

（Fig.6 は 700nm の反射率が最も低いものが未処理布。その他は、550nm 付近の反射率が高いものから順に pH8, 9, 10, 11。pH12, 12.3 は pH11 と大きな違いが見られなかったため省略した。）（Fig.7 は、 $a^*$  値が低いものから順に、未処理布、pH8, 9, 10, 11, 12, 12.3）

絹布、羊毛布ともに pH11 以上でビウレット反応による呈色が生じた。pH をさらに低くすることとで赤紫色の彩度が高くなった。ただし、pH12、12.3 の羊毛布は外見からも繊維損傷が確認できた。また、水酸化ナトリウム水溶液 (0.5mol/L NaOH 浸漬絹布で  $L^*$ : 65.9、 $a^*$ : 8.9、 $b^*$ : -4.5) では当然ビウレット反応が生じるが、炭酸ナトリウム (0.1mol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  浸漬絹布で  $L^*$ : 67.9、 $a^*$ : 8.5、 $b^*$ : -5.9) や水酸化カルシウム (0.02mol/L  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  浸漬絹布で  $L^*$ : 69.3、 $a^*$ : 6.8、 $b^*$ : -5.9) 等の水溶液でも生じた。水酸化ナトリウム等の強塩基でなく、天然染料染色において使用頻度の比較的高い薬品でもビウレット反応が生じることが明らかとなった。

なお、アンモニア水浸漬においては pH が高くても赤紫色にはならなかったが、異なる変色が生じた。0.1mol/L アンモニア水 (pH10.6) 浸漬絹布は鈍い緑色 ( $L^*$ : 74.6、 $a^*$ : -7.3、 $b^*$ : 5.5) に、濃アンモニア水浸漬絹布は鈍い黄色 ( $L^*$ : 65.1、 $a^*$ : 0.0、 $b^*$ : 9.0) になった。アンモニウムイオンが銅イオンと錯体を形成し、ビウレット反応が生じなかったのではないかと推測される。

### 3. 2. コチニール染色布に及ぼすビウレット反応の影響

コチニール染色布の色彩にビウレット反応が及ぼす影響について検討を行った。コチニールは金属イオンによる媒染が一般的によく行われる。

白布を酢酸銅 0.02mol/L 水溶液に常温浸漬 (1.5h) させて金属吸着させた後にコチニール抽出染液で染色を行う先媒染法による絹布 (Ⅰ) を、0.1mol/L 炭酸ナトリウム水溶液に浸漬させて変色させた結果 (Ⅱ) を Fig.8 に示した。Fig.8 には、先媒染染色布に銅イオンを再度吸着させたもの (Ⅲ) に、炭酸ナトリウム水溶液によってビウレット反応させたもの (Ⅳ) も示した。

コチニールの銅先媒染染色布 (Ⅰ) は青紫色になったが、それを塩基性水溶液に浸漬させると (Ⅱ)、 $a^*$  値が増加し、 $b^*$  値が減少する方向に色彩変化した。ビウレット反応が生じたものと考えられる。 $L^*$  値も上昇したが、これはコチニール染色絹布において起こりうる現象だと考えられる。すなわち、カルミン酸の溶解性が塩基性によって高められ、繊維から溶出したのだろう。銅イオンを吸着させると (Ⅲ)、黄緑色の方向に色彩が変化した。さらにビウレット反応を生じさせると (Ⅳ)、色彩はより赤みが強くなった。銅イオンの吸着量が増え、ビウレット反応の呈色がより強まったものと考えられる。一方で、同様の染色および処理をナイロン布に対して行った場合の分光反射率曲線 (4 本) を Fig.9 に示したが、色彩の変化はほとんど起こらなかった。ナイロン布はビウレット反応が生じないからである。

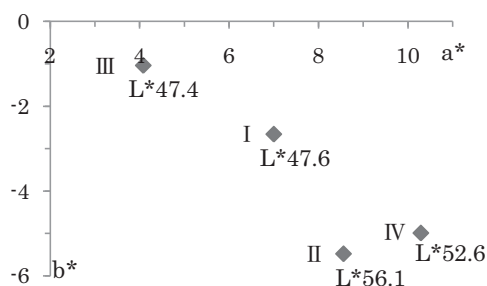


Fig.8 コチニール染色絹布のビウレット反応に伴う色彩変化 (L\*a\*b\* 値)

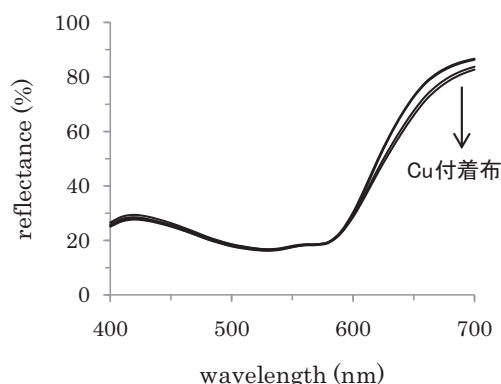


Fig.9 コチニール染色ナイロン布の各種処理後の分光反射率曲線

白布を染色後に金属イオン水溶液に浸漬させる後媒染法で染めた羊毛布でも検討を行った。金属イオンとして、銅、鉄、アルミニウム、スズを用いたが、銅媒染のものは先媒染法絹布と同様の結果が得られた。鉄、アルミニウム、スズ媒染のものは染色布の銅イオン吸着後の塩基性水溶液浸漬処理によって、いずれも赤みが増し、ビウレット反応による色彩が現れた。

#### 4. 結 語

絹や羊毛に対して、銅イオンは容易に吸着される。銅イオン吸着布を pH10～11 以上の塩基性水溶液に浸漬すると、ビウレット反応による赤紫色が繊維に現れた。羊毛布は高濃度銅イオン水溶液や高温吸着によって多量の銅イオンを吸着させることができ、ビウレット反応でも濃色にできた。この赤紫色は繊維が乾燥した状態では長期間安定であったが、酸性下では速やかに退色した。このように堅牢性に難点があるため、染色としての実用性は乏しいが、化学教育などの演示実験に使えば短時間で簡単に劇的な変化が見せられる。

一方で、ビウレット反応が天然染料染色布の色彩に影響を与えることは望ましいことではない。天然染料染色の価値の一つに「自然の色を繊維にうつしだす」ということがあると考えられるが、金属イオンが直接発する色は色素の色と区別されるべきものである。今回は、ビウレット反応による一事例の考察であったが、金属イオンの多用に伴い発生する弊害を今後も明らかにしていきたい。

#### 参 考 文 献

- 1) 木村光雄：「自然の色と染め」木魂社（1997）
- 2) 古濱裕樹、日本家政学会関西支部第 32 回研究発表会要旨集（2010）